

534644

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

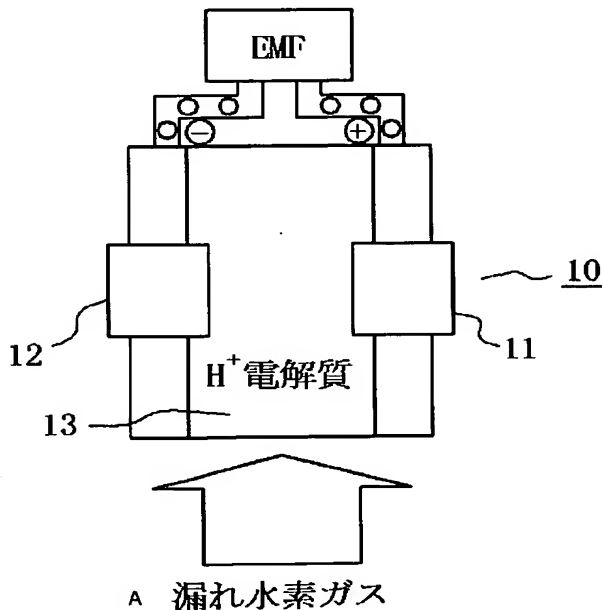
(10) 国際公開番号
WO 2005/080957 A1

- (51) 国際特許分類: G01N 27/416, 27/30, 27/406
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002642
(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 18 日 (18.02.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2004-043282 2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社新潟ティーエルオー (NIIGATA TLO CORPORATION) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市五十嵐 2 の町 8 0 5 0 番地 Niigata (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須田 剛 (SUDA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市五十嵐 2 の町 8 0 5 0 番地 国立大学法人 新潟大学内 Niigata (JP). 原田 修治 (HARADA, Shuji) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市五十嵐 2 の町 8 0 5 0 番地 国立大学法人 新潟大学内 Niigata (JP).
(74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビルディング 7 F Tokyo (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: HYDROGEN GAS SENSOR

(54) 発明の名称: 水素ガスセンサー



13 H⁺ ELECTROLYTE
A LEAKED HYDROGEN GAS

(57) Abstract: Disclosed is a hydrogen gas sensor wherein a first electrode and a second electrode are arranged and an electrolyte is interposed at least partially between the electrodes. The first electrode and second electrode are respectively made from materials having different chemical potentials for a hydrogen gas. Specifically, the first electrode contains a material with a relatively high chemical potential, while the second electrode contains a material with a relatively low chemical potential. By having the first electrode serve as a sensing electrode for the hydrogen gas while having the second electrode serve as a reference electrode for the hydrogen gas, the hydrogen gas is sensed according to the electromotive force generated between these electrodes.

(57) 要約: 第 1 の電極及び第 2 の電極を設け、これら電極間の少なくとも一部に電解質を介在させる。前記第 1 の電極及び前記第 2 の電極は、互いに水素ガスに対する化学ポテンシャルが異なる材料からなり、前記第 1 の電極は相対的に前記化学ポテンシャルの高い材料を含み、前記第 2 の電極は相対的に前記化学ポテンシャルの低い材料を含む。前記第 1 の電極は、前記水素ガスに対する検出電極として機能させるとともに、前記第 2 の電極は、前記水素ガスに対する基準電極として機能させ、これら電極間に発生する起電力値に基づいて前記水素ガスを検

出する。

WO 2005/080957 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

水素ガスセンサー

技術分野

- [0001] 本発明は、大気中に漏れた水素ガスの検出あるいは水素濃度量の検知に適する水素ガスセンサーに関するものである。

背景技術

- [0002] 今後の水素エネルギー利用社会において水素爆発の危険性を払拭し安全性が高く、利便性に優れた水素エネルギー利用システムの構築が望まれる。水素ガスセンサーの仕様は、大気中に漏れた水素量を瞬時に高精度で検出でき、構造がきわめて単純、信頼性が高いことが求められる。
- [0003] 従来の水素ガスセンサーは半導体型、電離型、燃焼型などの検出方法に基づいている。これらの測定原理は「示量性の物理量」である“キャリア濃度(半導体型)”、“イオン濃度(電離型)”、あるいは“反応熱(燃焼型または燃焼させてその水蒸気圧を測定する)”として間接的な検出方法で水素量を検知し、それらを電気的な量に変換してセンサーとするものであった。このため、水素ガスの検出に要するまでに時間を要し、遅いものでは100秒以上を必要としていた。特に、水素漏洩警報システムに用いる水素ガスセンサーは、水素ガスの爆発限界以下の低濃度領域で高い検出感度を有し、かつ、検出に要する時間が短いことが不可欠である。
- [0004] また、従来の水素ガスセンサー(半導体型、電離型、燃焼型)は水素検出の方法がキャリア濃度、イオン濃度、反応熱などを水素ガスの検知信号とするため、高感度の測定には広い検出面積が必要であった。このため、センサー素子自体の構造、形状、電極サイズによって検出精度、感度が異なり、形状の小型化にも限界があった。さらに、従来の水素ガスセンサー(半導体型、電離型、燃焼型)の場合、環境ガスの影響を受け易い欠点があった。特に、検出ガスに、ガソリンやハイドロカーボン、アルコールなど水素元素を含むガスが含まれる場合、これらのガスにも感応するため、水素ガスの検出における信頼性を低下させていた。
- [0005] このような問題に鑑み、上述した型の水素ガスセンサーに加えて、電気化学的な手

法に分類される水素ガスセンサーが開発され実用に供されている。この水素ガスセンサーは、起電力測定型と電流検出型とに分類される。前記型の水素ガスセンサーは、例えば特許文献1及び特許文献2に開示されているように、一方の電極(基準電極または標準電極)を水素の基準ガス圧で作った水素電極とし、もう一方の電極を検出ガス(測定水素ガス分圧)を調べるための検出電極(作用電極)とし、この電極間の電位差をセンサーの出力として検出ガスの水素濃度を検知したものである。

[0006] 前記水素電極では水素が原子状の状態として電極表面に十分に存在し、この時の状態の電極電位が標準電位となっている。この状態で、前記検出電極に水素ガスが触れると水素濃度に依存して水素ガスが原子状に解離することにより水素濃度に依存した電位を呈するようになる。そして、前記電位に基づいた、前記水素電極及び前記検出電極間の電位差を水素濃度の関数として検出することで水素ガスセンサーとしている。すなわち、これらのセンサーの構造は、基準水素ガス圧と比較して検出水素ガス圧を測定するために、各電極を基準水素ガスと検出ガスに分離・絶縁することが必要であり、“基準水素ガス圧室”が別個に必要であった。また、基準水素ガス圧室を作るため素子自体の形状もある程度の“大きさ”が必要となり、使用方法・使用条件も限定されていた。

[0007] また、前記電流検出型では、電流値は物理量として示量性に分類され、精度の高い測定には広い面積あるいは体積が必要となる。また、電流を流すための外部電源をセンサーに供給する必要がある。

[0008] 特許文献1:特開2003-270200号公報

特許文献2:特公平5-663号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上述した起電力測定型の電気化学的手法を用いた水素ガスセンサーであって、その構造を簡易化するとともに、高精度かつ瞬時に水素ガスを検出するようにすることができる新規な水素ガスセンサーを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成すべく、本発明は、

第1の電極及び第2の電極と、これらの電極と接触する電解質とを具え、
前記第1の電極及び前記第2の電極は、互いに水素ガスに対する化学ポテンシャルが異なる材料からなり、前記第1の電極は相対的に前記化学ポテンシャルの高い材料を含み、前記第2の電極は相対的に前記化学ポテンシャルの低い材料を含み、前記第1の電極を前記水素ガスに対する検出電極として機能させるとともに、前記第2の電極を前記水素ガスに対する基準電極として機能させ、これら電極間に発生する起電力値に基づいて前記水素ガスを検出することを特徴とする、水素ガスセンサーに関する。

[0011] 本発明では、水素ガスセンサーを構成する2つの電極を、水素ガスに対して互いに異なる化学ポテンシャルを有する材料を含むように構成し、相対的に高い化学ポテンシャルを有する材料を含む第1の電極を検出電極とし、相対的に低い化学ポテンシャルを有する材料を含む第2の電極を基準電極としている。したがって、前記水素ガスセンサーを同じ雰囲気中に配置した場合においても、前記雰囲気中に水素ガスが含まれる場合に、前記水素ガスセンサーは、異なる化学ポテンシャルの材料を含む電極間において所定の起電力を生じるようになる。したがって、前記水素ガスセンサーの、前記第1の電極及び前記第2の電極が同一雰囲気内にある場合においても、これら電極間に前記起電力が生じ、これを検知することによって、前記雰囲気中の水素ガスを検知することができるようになる。

[0012] 上述した本発明の水素ガスセンサーによれば、上述した従来の起電力測定型の水素ガスセンサーのように、基準水素ガス圧室などを設ける必要がないため、その構成を極めて簡略化し、小型化することができる。また、化学ポテンシャルに基づいて水素ガス濃度を検出するようにしているので、前記水素ガスの検出を瞬時に行うことができる。

[0013] なお、本発明の水素ガスセンサーの、2つの電極間における起電力は以下の関係式に基づいて生成される。

$$\tilde{\mu}_{\text{H}}^{\text{M}} - \tilde{\mu}_{\text{H}}^{\text{H}_2} = (\tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{II}} - \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{I}}) - F(\phi_{\text{e}}^{\text{II}} - \phi_{\text{e}}^{\text{I}}) = -FE \quad (1)$$

ここで、Fはファラデー定数、EはEMF値、

$$\tilde{\mu}_H^M, \tilde{\mu}_H^{H_2}$$

はそれぞれ金属、水素ガスに対する原子状の水素の化学ポテンシャルである。端子 [I]、[II] は同種の銅線のため電子の電気化学ポテンシャルは

$$\tilde{\mu}_e^{II} = \tilde{\mu}_e^I \quad (2)$$

となる。また、静電ポテンシャルと起電力 E との関係

$$\phi_e^{II} - \phi_e^I = E \quad (3)$$

を用いた。ここで、 ϕ^I は第1の電極の静電ポテンシャルを表し、 ϕ^{II} は第2の電極の静電ポテンシャルを表す。

[0014] このように、本発明の水素ガスセンサーは、両電極に対する原子状水素の濃度差に起因する化学ポテンシャルの差から起電力値を導出し、この起電力値に基づいて水素ガス濃度を検出するものである。なお、本発明では、前記第1の電極を検出電極として、水素ガスに対する化学ポテンシャルの相対的に高い材料を含むようにし、前記第2の電極を基準電極として、水素ガスに対する化学ポテンシャルの相対的に低い材料を含むようにしている。したがって、水素ガス検知による起電力 E の変化は、主として前記第1の電極の静電ポテンシャルが変化することに起因する。

[0015] 前記起電力値はセンサーの物理サイズや電極構造によらず電極物質の種類のみ依存するため、センサー素子を非常に小型化することが可能であり、またその構造を簡単にすることができる。また、上述した反応は、水素ガスが検出電極である第1の電極に接触すると瞬時に生じるようになるため、前記水素ガスの検出を瞬時に行うことができるようになるものである。

[0016] なお、本発明の水素ガスセンサーは、検出ガス(水素)が存在しない状態で固有の自発起電力をもつセンサーとなることから、センサー素子の稼働性について自己診断機能を持たせることができる。

[0017] 本発明の水素ガスセンサーにおいて、前記化学ポテンシャルは水素ガスの吸着解離活性度合いを意味するようにすることができる。すなわち、前記水素ガスセンサーを構成する第1の電極及び第2の電極を、水素ガスの吸着解離活性度が互いに異なる

る材料を含むようにすることができる。この場合、前記第1の電極を水素ガスに対する吸着解離活性度の相対的に高い材料を含むようにし、前記第2の電極を水素ガスに対する吸着解離活性度の相対的に低い材料を含むようにする。これによって、前記第1の電極を相対的に化学ポテンシャルの高い材料を含むようにし、前記第2の電極を相対的に化学ポテンシャルの低い材料を含むようにすることができる。

[0018] 具体的に、前記第1の電極は、 $\text{H}_2(-) \mid 50\text{mol}/\text{m}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{物質試料}(+)$ で構成したセルでの標準起電力値が0.8V以上の値を示す第1の電極材料を含み、前記第2の電極は、同構成でのセルでの標準起電力が0.8V未満の値を示す第2の電極材料を含むようにすることができる。

[0019] 上記第1の電極材料の具体例としては、白金、白金合金、パラジウム、パラジウム合金を例示することができる。前記第1の電極材料は、例示した材料自身から構成することもできるし、前記例示した材料を所定の基体上に担持させた状態で使用することもできる。また、前記第1の電極材料は、前記第1の電極が本発明の範疇を逸脱せず、水素ガスに対する検出電極として機能する限り、任意の態様で 사용할ことができる。

[0020] 前記第2の電極材料の具体例としては、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銅、銅合金、鉄、鉄合金、アルミニウム、アルミニウム合金及び有機導電材料を例示することができる。前記第2の電極材料は、例示した材料自身から構成することができるが、本発明の範疇を逸脱せず、水素ガスに対する基準電極として機能する限り、任意の態様で 사용할ことができる。

[0021] なお、非特許文献1には、水素ガスの検出電極をPd-Hから構成した水素ガスセンサーが開示されているが、このような検出電極では、使用中に前記電極中のHが経時的に抜けてしまい、その機能を十分に発揮することができないという問題があった。これに対して上述した例では、このような水素を含む電極を使用していないので、上述したような従来の問題を生じることはない。

[0022] 非特許文献1: A. Macker et al., ASTM Spec Tech Publ. No. 962 (1998/06), p90-97

[0023] また、前記電解質は、液体及び固体のいずれの形態のものであっても良いが、好ましくは固体電解質とする。この場合、水素ガスセンサーの取り扱いが容易になるとも

に、特に室温近傍(0℃)から120℃程度の温度領域での使用を確実に行うことができるようになる。また、マイクロヒーター等を組み込むことによって温度制御を行い、0℃以下の低温度領域での水素ガスの検出をも容易に行うことができるようになる。

[0024] 前記固体電解質としては、燐タングステン酸や燐モデブリン酸を例示することができる。なお、これらの物質は、上述した第1の電極及び第2の電極との密着性も良く、本発明の水素ガスセンサーの電解質材料として極めて優れている。

[0025] 前記燐タングステン酸や前記燐モデブリン酸は、通常は粉末であるため、前記固体電解質とする際には、それらを圧縮成型してペレット化し、固体状にして使う必要がある。しかしながら、圧縮成型された試料は大変もろく、長期使用に耐えない。このため、グラスウールなどを構造補強材とし、これに前記燐タングステンなどの粉末を溶媒(イオン交換水)でとかしたものを流し込み、固化することによって目的とする前記固体電解質を形成することが好ましい。その作製の手順は以下の通りである。なお、本作製法は電極と電解質の密着性からも有効な方法である。

- (1) 水素の固体電解質(燐タングステン酸など)粉末を溶媒に溶かし、液状にする。
- (2) 固体電解質が位置する空間(型)に構造補強材を埋め、電極を組み立てる。
- (3) 液状にした水素電解質を前記構造補強材に流し込む。
- (4) 液状の水素電解質が固化したところでセンサーの原型が出来る。

[0026] なお、固体電解質を溶媒に溶かし、液状にしたものに構造補強材を混ぜることで(2)の操作に置き換えることが出来る。

[0027] なお、本発明の一態様においては、上述した水素ガスセンサーと電圧比較器とを組み合わせ、水素ガス漏洩警報装置を構成することができる。この場合、前記水素ガスセンサーからの水素ガス検知に基づいて生成された起電力、及び前記電圧比較器の基準電圧を比較し、前記起電力が前記基準電圧より大きい場合に、所定の警報機より警報を発するようにすることができる。

[0028] また、本発明の他の態様では、上述した水素ガスセンサーを複数準備し、同一の基板上に配列して水素ガスセンサーアレイを構成することができる。この場合、水素ガスプラントなどの配管系統での水素ガス漏れなど、水素ガス漏洩の分布を検知することができる。また、密にアレイ化したセンサーを複数個直列接続することで、複数倍の

センサー出力電圧を得ることが可能となる。

- [0029] さらに、本発明のその他の態様においては、上述した水素ガスセンサーと、この水素ガスセンサーからの起電力を検出するための電気回路とを具え、前記起電力の大きさに依存させて、水素ガス濃度を検出するようにして、水素ガス濃度計を構成することもできる。

発明の効果

- [0030] 以上説明したように、本発明の水素ガスセンサーは、その構成電極を水素ガスに対する化学ポテンシャルが互いに異なる材料から構成し、水素ガスの検出は両電極上における水素の化学ポテンシャルの差、すなわち起電力の差として検知されることから、水素ガス検知速度は非常に高速であり、水素の希薄濃度領域に対して検出能力が高い。さらに、この化学ポテンシャルや起電力は「示強性の物理量」であり電極のサイズに依存しないことから、極小サイズのセンサーの作製が可能である。また、前記両電極を含む前記水素ガスセンサーを同一の雰囲気中に配置することができるため、基準水素ガス圧室なども不要である。したがって、前記水素ガスセンサーの構造を簡略化できるとともに、小型化することができる。また、検出ガス(水素)が存在しない状態で固有の自発起電力をもつセンサーとなることから、センサー素子の稼働性について自己診断機能を持たせることができる。

図面の簡単な説明

- [0031] [図1]図1は、本発明の水素ガスセンサーの一例を示す構成図である。
- [図2]図2は、図1に示す水素ガスセンサーを、水素ガスを含む雰囲気中に配置した時の、電極11及び12間に生じる起電力変化を示したものである。
- [図3]図3は、図1に示す水素ガスセンサーの、第1の電極における静電ポテンシャルと水素ガス濃度との相関を示すグラフである。
- [図4]図4は、本発明の水素ガスセンサーの他の例を示す構成図である。図4(a)は上面図であって、図4(b)は側面図である。
- [図5]図5は、本発明の水素ガスセンサーのその他の例を示す構成図である。
- [図6]図6は、本発明の水素ガスセンサーのさらに他の例を示す構成図である。
- [図7]図7は、本発明の水素ガスセンサーの他の例を示す構成図である。

[図8]図8は、図7に示す水素ガスセンサーを集積させた状態を示す図である。

[図9]図9は、本発明の水素ガスセンサーアレイの一例を示す構成図である。

[図10]図10は、図9に示すアレイにおける各水素ガスセンサーを直列に接続した場合の状態を示す図である。

[図11]図11は、本発明の水素ガスセンサーを使用した水素漏洩警報システムの一例を示すブロック図である。

[図12]図12は、同じく本発明の水素ガスセンサーを使用した水素漏洩制御システムの一例を示すブロック図である。

[図13]図13は、同じく本発明の水素ガスセンサーを使用した水素漏洩情報送信システムの一例を示すブロック図である。

[図14]図14は、図11～図13に示すシステムにおける電圧比較器の構成及び動作を概略的に説明するための図である。

[図15]図15は、本発明の水素ガスセンサーを使用した水素ガス濃度計の例を示すブロック図である。

[図16]図16は、水素漏洩警報システムにFail-Safe 機能を持たせた際のブロック図である。

[図17]図17は、Fail-Safe 機能を持たせた水素ガスセンサー素子の概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

[0032] 以下、本発明の詳細、並びにその他の特徴及び利点を、発明を実施するための最良の実施の形態に基づいて詳細に説明する。

[0033] 図1は、本発明の水素ガスセンサーの一例を示す構成図である。なお、以下に示す総ての図面において、同様又は類似する構成要素に対しては同一の参照符号を用いている。

図1に示す水素ガスセンサー10は、互いに対向するように設けられた、板状の第1の電極11及び第2の電極12とを具えるとともに、これら電極間に固体電解質13が介在するような構成を採っている。第1の電極11は、水素ガスに対する検出電極として機能し、水素ガスと接触することによって、その静電ポテンシャルが大きく変化する。

第2の電極12は、水素ガスに対する基準電極として機能し、水素ガスと接触することによって、その静電ポテンシャルがほとんど変化しないか、変化するとしても極微小である。

- [0034] 第1の電極11は、相対的に化学ポテンシャルの高い第1の電極材料から構成することができ、具体的には白金、白金合金、パラジウム、パラジウム合金などの、相対的に水素ガスに対する吸着活性度の高い材料から構成することができる。第1の電極11は、これら材料自身から構成することもできるが、これらの材料を所定の基体上に担持させて用いることができる。但し、本発明の範疇を逸脱せず、水素ガスに対する検出電極として機能する限り、任意の態様で使用する事ができる。
- [0035] 第2の電極12は、相対的に化学ポテンシャルの低い材料から構成することができ、具体的には、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銅、銅合金、鉄、鉄合金、アルミニウム、アルミニウム合金及び有機導電材料などの、相対的に水素ガスに対する吸着活性度の低い材料から構成することができる。但し、本発明の範疇を逸脱せず、水素ガスに対する基準電極として機能する限り、任意の態様で使用する事ができる。
- [0036] 第1の電極11及び第2の電極12は板状を呈するが、その具体的な形状は線状、管状、円盤状、矩形状など種々の形状にできる。
- [0037] また、固体電解質13は、上述したように燐タングステン酸などの、第1の電極11及び第2の電極12との密着性に優れた固体電解質から構成することができる。固体電解質13は、燐タングステンなどの電解質材料に加えてグラスウールなどの構造補強材を含むことができる。この場合、固体電解質13の強度を増大させることができるとともに、電極11及び12との密着性をさらに増大させることができる。
- [0038] 図2は、図1に示す水素ガスセンサー10を、水素ガスを含む雰囲気中に配置した時の、電極11及び12間に生じる起電力変化を示したものである。なお、第1の電極11は白金から構成し、第2の電極12はニッケルから構成した。図2から明らかなように、図1に示す水素ガスセンサー10は水素ガスと接触すると瞬時に、具体的には1秒未満のコンマ数秒で起電力が変化(起電力が減少)することが分かる。したがって、図1に示す水素ガスセンサー10は、水素ガスの検知を瞬時に行えることが分かる。

[0039] 図3は、図1に示す水素ガスセンサー10の、第1の電極11における静電ポテンシャルと水素ガス濃度との相関を示すグラフである。図3から明らかなように、第1の電極11の静電ポテンシャルは、水素ガス濃度に依存して一様に変化(減少)する。一方、水素ガスセンサー10の、第2の電極12の静電ポテンシャルは水素ガス濃度にほとんど依存しない。したがって、水素ガス濃度の変化に伴って、水素ガスセンサー10に生じる起電力が変化し、この変化から水素ガス濃度を検知することができる。この場合、水素ガス濃度の増大に伴って、水素ガスセンサー10で生じる起電力が減少する。

[0040] このような観点より、図1に示す本発明の水素ガスセンサー10は、特に微小濃度(コナマ数%程度)の水素ガスの検知に優れていることが分かる。

[0041] また、図1に示す水素ガスセンサー10の使用環境を0-120℃で変化させたところ、この温度範囲において水素ガスを十分に検知できることが確認された。

[0042] 図4は、本発明の水素ガスセンサーの他の例を示す構成図である。図4に示す水素ガスセンサー10では、絶縁性基板15上に、棒状の第1の電極11及び第2の電極12が互いに対向するようにして設けられている。これら電極はスパッタリングなどの方法によって作製することができる。また、固体電解質13は絶縁性基板15上で、第1の電極11及び第2の電極12間で、これら電極に接するようにして設けられている。このような水素ガスセンサー10においても、第1の電極11及び第2の電極12を、水素ガスに対して互いに異なる化学ポテンシャルの材料を含むようにすることにより、図1に示す水素ガスセンサーと同様の作用効果を呈するようになる。

[0043] なお、第1の電極11を検出電極として使用する場合は、相対的に化学ポテンシャルの高い材料を含むようにし、第2の電極を基準電極として使用する場合は、相対的に化学ポテンシャルの低い材料を含むようにする。具体的に使用する材料系については、図1に示す水素ガスセンサーと同じである。また、固体電解質13についても図1に示す水素ガスセンサーと同じ材料から構成することができる。

[0044] 図5は、本発明の水素ガスセンサーのその他の例を示す構成図である。図5に示す水素ガスセンサー10は、ステンレスなどからなる管状部材12内に、第1の電極部材11及び固体電解質13が配置されている。固体電解質13は略中央部においてガス透過性膜16で分断されており、後方において絞り加工13Aが施されている。この場合

、管状部材12は第2の電極としても機能し、水素ガスに対する基準電極として機能し、第1の電極部材11は水素ガスに対する検出電極として機能する。第1の電極部材11は、白金などの相対的に化学ポテンシャルの高い材料を含むようにする。

[0045] 図5に示す水素ガスセンサー10においては、第1の電極部材11及び管状部材12間に発生した起電力は、これら電極部材に取り付けられたワイヤ17を介して計測され、これによって水素ガスを検知できるようになる。

[0046] 図6は、本発明の水素ガスセンサーのさらに他の例を示す構成図である。図6に示す水素ガスセンサー10は、注射針のような細管12内に、第1の電極11及び固体電解質13が配置されている。この場合、細管12は第2の電極としても機能し、水素ガスに対する基準電極として機能し、第1の電極部材11は水素ガスに対する検出電極として機能する。第1の電極部材11は、白金などの相対的に化学ポテンシャルの高い材料を含むようにし、第2の電極12はニッケルなどの相対的に化学ポテンシャルの低い材料を含むようにする。

[0047] 図6に示す水素ガスセンサー10においては、第1の電極11及び細管12間に発生した起電力は、これら電極部材に取り付けられたワイヤ17を介して計測され、これによって水素ガスを検知できるようになる。

[0048] 図7は、本発明の水素ガスセンサー10の他の例を示す構成図である。図7に示す水素ガスセンサーにおいては、タッピングネジ12が第2の電極を構成し、その内部に固体電解質13が充填されるとともに、第1の電極11が挿入された構成を採っている。この場合においても、第1の電極11及び第2の電極12間に生じた起電力により水素ガスを検知することができる。なお、第1の電極11及び第2の電極(タッピングネジ)12に要求される特性は上述したようなものである。図8は、水素センサー素子を電子回路に組み込み集積化した概念図を示す。

[0049] なお、図5などに示すように、第2の電極を管状部材から構成するような場合は、水素ガスの透過性を考慮し、この管状部材の形態を多孔質やメッシュ状とすることができる。

[0050] 図9は、本発明の水素ガスセンサーアレイの一例を示す構成図である。図9に示すアレイ20においては、絶縁性基板14上に図4に示すような構成の水素ガスセンサー

10が複数配列されている。各水素ガスセンサーで水素ガスの検知が可能であることから、このようなアレイを構成することによって、水素ガスの位置検出が可能となる。これは、例えば、水素ガスステーションのような広いエリアでの水素漏れに好ましく適用することができる。

[0051] また、各水素ガスセンサーを高密度に配置すれば、各水素ガスセンサーをプローブとしたリーク検出器を構成することができる。

[0052] さらに、図9に示すアレイにおいて、図10に示すように、各水素ガスセンサーを直列に接続すれば、アレイ全体としての出力電圧を各水素ガスセンサーの起電力の合算して得ることができ、比較的大きな検出電圧を得ることができる。

[0053] なお、図1、4～8に示す水素ガスセンサー、及び図9、10に示す水素ガスセンサーアレイは、適宜最適な電子回路に組み込み、この電子回路を通じて検出電圧を検知するようにする。このような電子回路に前記水素ガスセンサーを組み込んだ場合、水素ガスの存在しない雰囲気では、前記水素ガスセンサーの起電力は、第1の電極及び第2の電極の静電ポテンシャルの差で規定される一定値を示すようになるので、前記電子回路を通じて前記起電力を測定できるようにすることによって、前記水素ガスセンサーの駆動信頼性を適宜確認することができる。すなわち、前記水素ガスセンサーの稼働性に対する自己診断機能を持たせることができる。

[0054] 図11～13は、それぞれ本発明の水素ガスセンサーを使用した水素ガス漏洩警報・制御・情報送信システムの一例を示すブロック図である。

[0055] 図11は、本発明の水素ガスセンサーを使用した水素漏洩警報システムの一例を示すブロック図である。水素ガスセンサー10からの、水素ガス検知情報としての起電力の変化は、高入力インピーダンスの入力アンプ21に入力され、インピーダンス変換、信号レベル変換された後、電圧比較器22に入力される。電圧比較器22では、この入力信号は基準電源23の基準電圧と比較され、その結果が次段のバッファアンプ24を経て出力される。この出力にブザー、発光ダイオードパネル等を接続することにより、水素漏洩警報システムとなる。

[0056] 図12は、本発明の水素ガスセンサーを使用した水素ガス漏洩制御システムの一例で、水素ガスセンサーが一定レベル以上の水素ガスの存在を検知した時、発光ダイ

オードパネル等でその情報を知らせると同時に外部に接続されたリレーまたは電磁弁を作動させることが出来るシステムを示す。

[0057] 水素ガスセンサー10からの、水素ガス検知情報としての起電力の変化は、高入力インピーダンスの入力アンプ21に入力され、インピーダンス変換、信号レベル変換された後、電圧比較器22に入力される。電圧比較器22では、この入力信号は基準電源23の基準電圧と比較され、その結果が次段のバッファアンプ24を経て出力される。この出力にブザー、発光ダイオードパネル又は、外部制御機器(Exit control System)へ接続するためのトランジスタトランジスタ論理出力端子(TTL OUT)を設置することにより、ガス漏洩情報を表示すると同時に外部のリレーや電磁弁を作動させることが出来る。

[0058] 図13は、本発明の水素ガスセンサーを使用した水素漏洩情報送信システムで、水素ガスセンサーが一定レベル以上の異常水素ガス存在量を検知した時、コンピュータで、無線LANを始めとしたBBSを使用して遠隔地にその情報を送るシステムの例を示す。

[0059] 水素ガスセンサー10からの、水素ガス検知情報としての起電力の変化は、高入力インピーダンスの入力アンプ21に入力され、インピーダンス変換、信号レベル変換された後、電圧比較器22に入力される。電圧比較器22では、この入力信号は基準電源23の基準電圧と比較され、その結果が次段のバッファアンプ24を経て次段に出力する。この出力を信号レベル変換(Wave Form)し、パソコンによるシリアル通信の代表型式であるRS232Cポート等を介してホスト・コンピュータに送られ、無線LANを始めとしたBBSを使用して遠隔地にその水素ガス検知情報を送信する。

[0060] 図14は、図11～図13に示すシステムにおける電圧比較器の構成及び動作を概略的に説明するための図である。電圧比較器22は、このシステム全体で一番重要な部分であり、前段からの信号を受けて比較基準電圧値以上の電圧が入力アンプ21から出力されている時、電圧比較器22からの出力電圧はオン(ほとんど電源電圧値)であり、また比較基準電圧以下になると、今までオンだった電圧比較器22の出力電圧がオフ(ほとんど0V)になる。

[0061] 従来はここで使用する回路は専用ICを使用して電圧比較を行うのが一般的であっ

たが、本例は全体の回路を簡素化し、しかも動作を確実なものとするためにデジタルICとしてのシュミット・インバーター(以下単にシュミット回路とする)を使用している。すなわち、シュミット回路のしきい値電圧を比較電圧基準値としたアナログ電圧比較器として使用する。

[0062] シュミット・インバーターは普通にデジタル回路で使用されるが、ほとんどデジタル的な作用に限定される。つまり、ノイズの載ったデジタル波形の整形が主な目的になっている。本実施例ではこの機構をアナログ的に使用し、これを本実施例の電気回路の最も主要な部分である電圧比較器22として採用している。すなわち、本例では、電圧比較器22をシュミット回路から構成しており、オフからオンに変わるしきい値電圧とオンからオフに変わるしきい値電圧とが異なることをアナログ的に基準電圧として利用している。そのために、外部制御回路がしきい値電圧付近で不安定になることが避けられ、回路の安定化に役立つという利点がある。

[0063] また、電圧比較器22の比較基準電圧がシュミット回路のしきい値電圧となるため、外部に基準電圧電源などを別に設ける必要がなく、装置の構成が簡略化されるとともに、その操作が安定かつ確実になる。

[0064] 図15は、本発明の水素ガスセンサーを使用した水素ガス濃度計の例を示すブロック図である。

[0065] 図15に示す水素ガス濃度計では、水素ガスセンサー10から出力される水素ガス検知情報としての起電力は、高入力インピーダンスの入力バッファ・アンプ21によってインピーダンス変換、信号レベル変換されて次段の Data Table Reference 回路25に入力される。Data Table Reference 回路では、あらかじめ水素ガスセンサーの濃度と起電力のData Table 26が記憶されており、入力された起電力をそのTableを基に濃度に換算し、その値をDisplay Driver 27を介して濃度表示する。

[0066] 図16は、本発明の水素ガスセンサーをより信頼性高く使用するために、水素漏洩警報システム等(unit1)にFail-Safe 機能(unit2およびunit3)を持たせるためのブロック図である。unit1において、水素ガスセンサー10からの、水素ガス検知情報としての起電力の変化は、高入力インピーダンスの入力アンプ21に入力され、インピーダンス変換、信号レベル変換された後、電圧比較器22に入力される。電圧比較器22で

は、この入力信号は基準電源23の基準電圧と比較され、その結果が次段のバッファアンプ24を経て論理演算回路34へ出力される。

- [0067] unit2は、前述した水素センサー素子、入力アンプ、電圧比較器にFail-Safe機能を持たせるためのブロック図である。フォトセンサー29はこの水素ガスセンサー素子の中に組み込まれ、センサー素子感応部の外部からの汚染を監視する機能を持ち、センサーが外部汚染物質によって機能不全になることを監視する役割を持つ。
- [0068] フォトセンサー29からの情報は高入力インピーダンスの入力アンプ30に入力され、インピーダンス変換、信号レベル変換された後、電圧比較器31に入力される。電圧比較器31では、この入力信号は基準電源32の基準電圧と比較され、その結果が次段のOutput Driver33を経て論理演算回路34へ出力される。これら二つの信号は論理演算回路34で演算し、Output Buffer24からの水素ガス検知情報がなく、フォトセンサー29が正常と判断した時のみ、即ち、両方共に定常状態の時のみ警報ブザー35はOFFとなり作動しない。それ以外の全ての時即ち、水素ガスセンサー10が水素検知情報を発した時、またはフォトセンサー29が外部汚染物質を検出した時、およびそれらの現象が重なった時ONとなり、警報ブザー35がONになる。
- [0069] unit3は、警報用発光ディスプレイや警報用ブザー等の稼働性にFail-Safe機能を持たせるためのブロック図である。警報用発光ディスプレイや警報用ブザー等の稼働性は本装置立ち上げの電源投入時や稼働性確認用のスイッチ37を設けることで目視等により行うものとなっている。
- [0070] なお、水素センサーの検出部におけるFail-Safe機能の詳細を図17に示す。この水素ガス検出部からの信号をunit2および3のブロック回路を通して論理演算回路34で判断することで、本水素漏洩警報システム全体としてのFail-Safe機能を付加することができる。論理演算回路に関しては並列に同等の回路を置くことで、Fail-Safe機能を持たせている。
- [0071] 図17では、水素センサーの検出部にFail-Safe機能を持たせ、外部からのLED36の信号は外部保護mesh37を透過し、透光mesh38を通してフォトセンサー29によって検知される。この透光mesh38が外部汚染物質によって遮光されるとフォトセンサー29からの信号はOFFになり、本センサーが汚染物質によって水素ガスの的に遮蔽され

ていることを検知できる。なお、水素センサー素子は水素ガスが存在しない場合に固有の自発起電力を有する能動素子であることから、この時の電圧を検知することでセンサー素子自体の稼働性の動作確認が行える。

[0072] 以上、本発明を具体例を挙げながら詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

請求の範囲

- [1] 第1の電極及び第2の電極と、これらの電極と接触する電解質とを具え、
前記第1の電極及び前記第2の電極は、互いに水素ガスに対する化学ポテンシャルが異なる材料からなり、前記第1の電極は相対的に前記化学ポテンシャルの高い材料を含み、前記第2の電極は相対的に前記化学ポテンシャルの低い材料を含み、これら電極間に発生する起電力値に基づいて前記水素ガスを検出することを特徴とする、水素ガスセンサー。
- [2] 第1の電極及び第2の電極と、これらの電極と接触する電解質とを具え、
前記第1の電極及び前記第2の電極は、互いに水素ガスに対する吸着解離の活性度合いの異なる材料からなり、前記第1の電極は前記水素ガスに対する吸着解離度の相対的に高い材料を含み、前記第2の電極は前記水素ガスに対する吸着解離度の相対的に低い材料を含み、これら電極間に発生する起電力値に基づいて前記水素ガスを検出することを特徴とする、水素ガスセンサー。
- [3] 前記第1の電極は、 $\text{H}_2(-) \mid 50\text{mol}/\text{m}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{物質試料}(+)$ で構成したセルでの標準起電力値が0.8V以上の値を示す第1の電極材料を含み、前記第2の電極は、同構成でのセルでの標準起電力が0.8V未満の値を示す第2の電極材料を含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載の水素ガスセンサー。
- [4] 前記第1の電極材料は、白金、白金合金、パラジウム、パラジウム合金等やこれらを含む材料の少なくとも1つを含み、前記第2の電極材料は、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銅、銅合金、鉄、鉄合金、アルミニウム、アルミニウム合金等や有機導電材料やこれらを含む材料の少なくとも1つを含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれかーに記載の水素ガスセンサー。
- [5] 前記第1の電極及び前記第2の電極を同一の雰囲気中に配置し、前記水素ガスに対して同時に接触するようにしたことを特徴とする、請求項1～4のいずれかーに記載の水素ガスセンサー。
- [6] 前記第1の電極及び前記第2の電極は板状を呈するとともに、互いに対抗するようにして配置され、前記電解質は、前記第1の電極及び前記第2の電極間に介在させたことを特徴とする、請求項1～5のいずれかーに記載の水素ガスセンサー。

- [7] 前記第1の電極及び前記第2の電極は棒状や線状を呈するとともに、絶縁性基板上に離隔して配置され、前記電解質は、前記第1の電極及び前記第2の電極間に介在させたことを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の水素ガスセンサー。
- [8] 前記第2の電極は管状を呈し、前記第1の電極は前記第2の電極内に配置され、前記電解質は、前記第1の電極及び前記第2の電極間の少なくとも一部に配置されたことを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の水素ガスセンサー。
- [9] 前記電解質は、固体電解質であることを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の水素ガスセンサー。
- [10] 前記固体電解質は、グラスウールなどの構造補強材を加えて固化することや多孔質無機材料あるいは網状無機物質に溶媒に溶かした固体電解質原料を流し込むことで構成したことを特徴とする、請求項9に記載のガスセンサー。
- [11] 請求項1～10のいずれかに記載の水素ガスセンサーを具え、それからの水素ガス検知情報としての起電力変化と電圧比較器の基準電圧とを比較し、その結果に基づいて信号を発することを特徴とする、水素ガス漏洩警報システム。
- [12] 請求項1～10のいずれかに記載の水素ガスセンサーを具え、それからの水素ガス検知情報としての起電力変化と電圧比較器の基準電圧とを比較し、その結果に基づいて信号を発することを特徴とする、水素ガス漏洩制御システム。
- [13] 請求項1～10のいずれかに記載の水素ガスセンサーを具え、それからの水素ガス検知情報としての起電力変化と電圧比較器の基準電圧とを比較し、その結果に基づいて信号を発することを特徴とする、水素ガス漏洩情報送信システム。
- [14] 前記電圧比較器は、シュミットインバータのスレッシュ・ホールド電圧を基準電圧とすることで、この電圧と外部から入力される電圧を比較し、その結果を出力するように構成したことを特徴とする、請求項11に記載の水素ガス漏洩警報システム。
- [15] 前記電圧比較器は、シュミットインバータのスレッシュ・ホールド電圧を基準電圧とすることで、この電圧と外部から入力される電圧を比較し、その結果を出力するように構成したことを特徴とする、請求項11に記載の水素ガス漏洩制御システム。
- [16] 前記電圧比較器は、シュミットインバータのスレッシュ・ホールド電圧を基準電圧とすることで、この電圧と外部から入力される電圧を比較し、その結果を出力するように

構成したことを特徴とする、請求項11に記載の水素ガス漏洩情報送信システム。

[17] 請求項1〜10のいずれかに記載の水素ガスセンサーを複数準備し、同一の基板上に配置されてなることを特徴とする、水素ガスセンサーアレイ。

[18] 請求項1〜10のいずれかに記載の水素ガスセンサーと、この水素ガスセンサーからの起電力を検出するための電気回路とを具え、

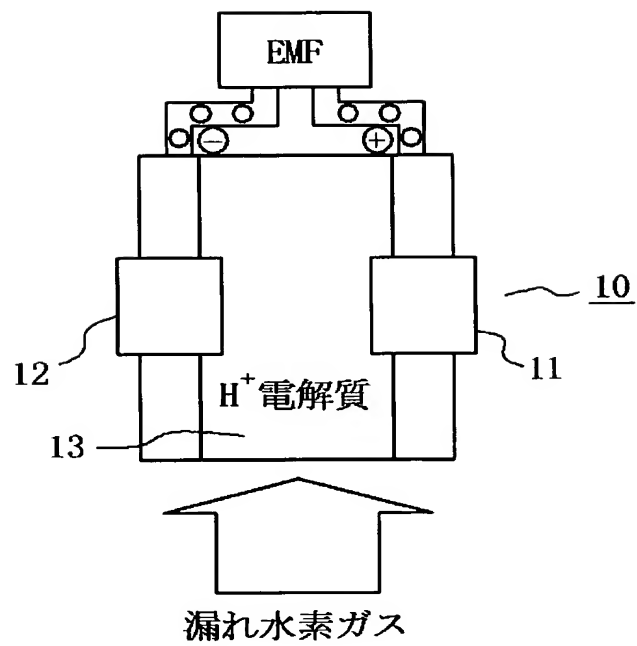
前記起電力の大きさに依存させて、水素ガス濃度を検出するようにしたことを特徴とする、水素ガス濃度計。

[19] 請求項1〜10のいずれかに記載の水素ガスセンサー素子の中に、外部に設けたLEDからの光信号を検知するフォトセンサーを組み込み、上記の水素ガスセンサー検出部の外部からの水素ガス遮蔽汚染物質の存在を検知し、水素ガス検出の信頼性を高めるためのFail-Safe機能を付加した水素ガスセンサー素子。

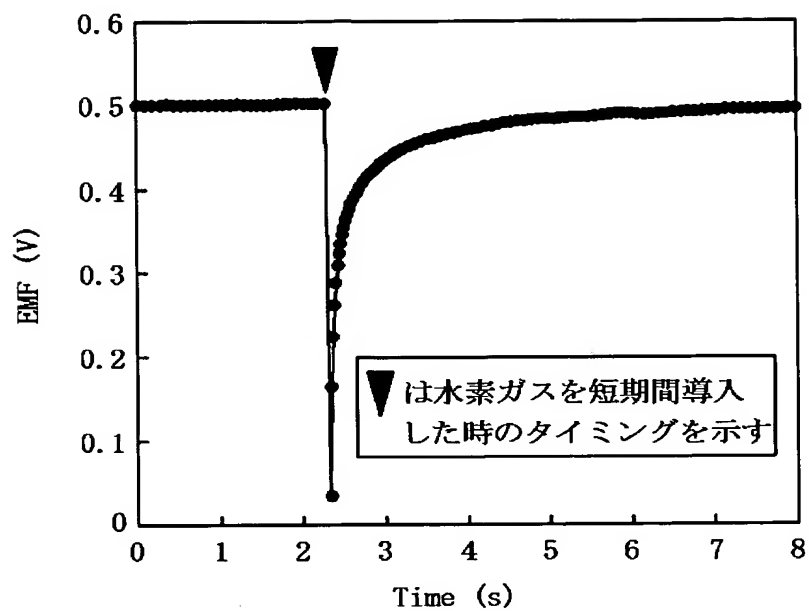
[20] 請求項1〜10のいずれかに記載の水素ガスセンサー素子の中に、外部に設けたLEDからの光信号を検知するフォトセンサーを組み込み、上記の水素ガスセンサー検出部の外部からの水素ガス遮蔽汚染物質の存在を検知し、水素ガス検出の信頼性を高めるためのFail-Safe機能。

[図1]

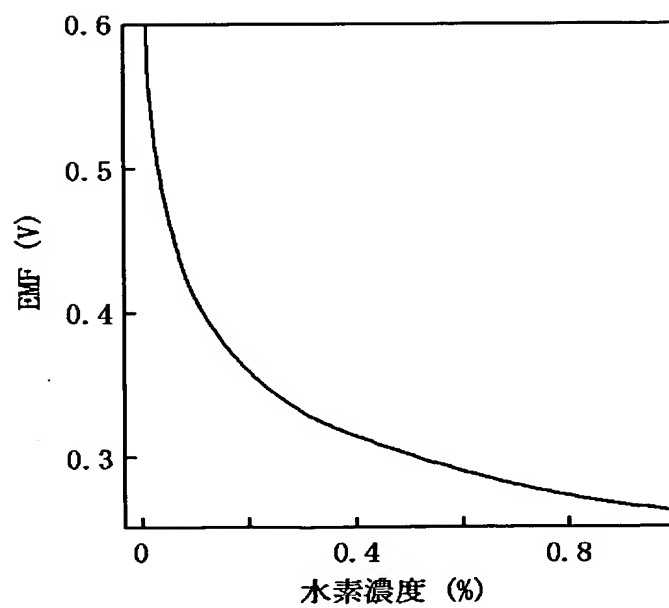
FIG. 1



[図2]

FIG. 2

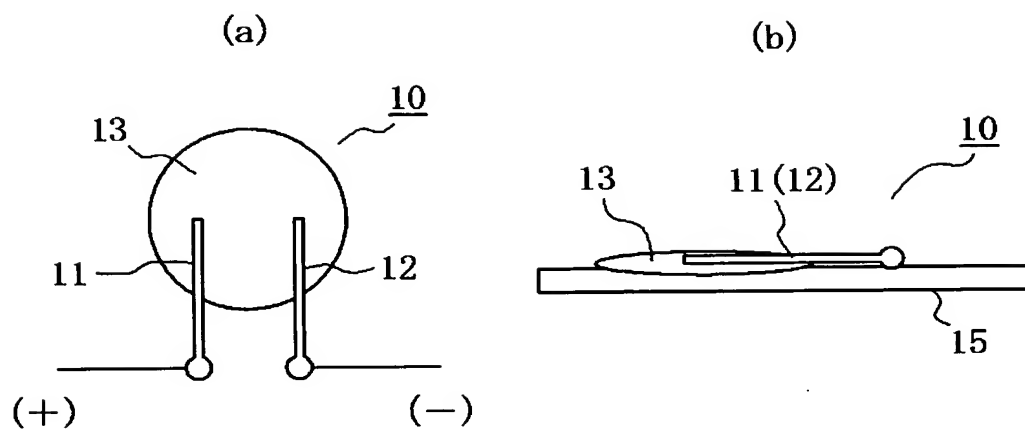
[図3]

FIG. 3

PCT/JP2005/002642

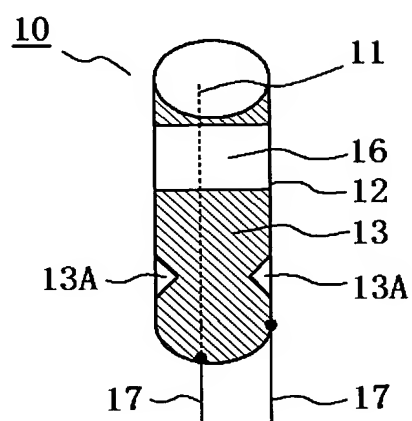
[図4]

FIG. 4

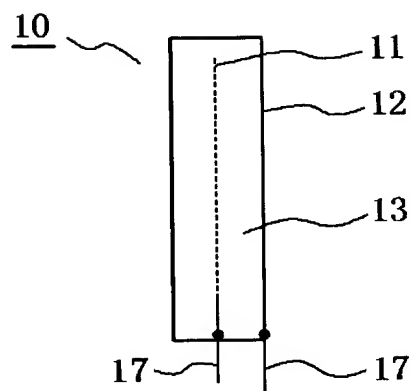


[図5]

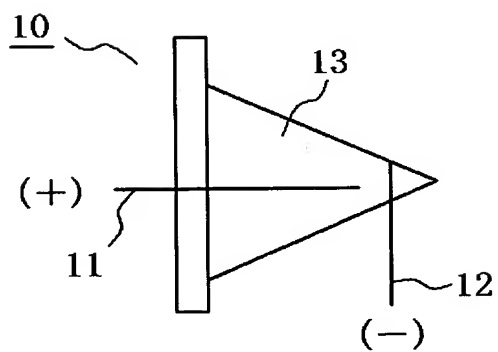
FIG. 5



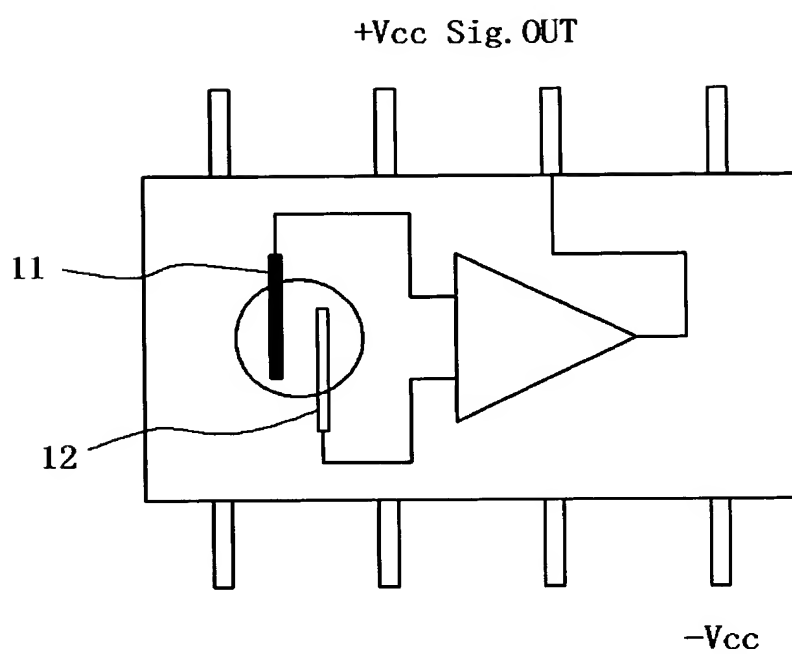
[図6]

FIG. 6

[図7]

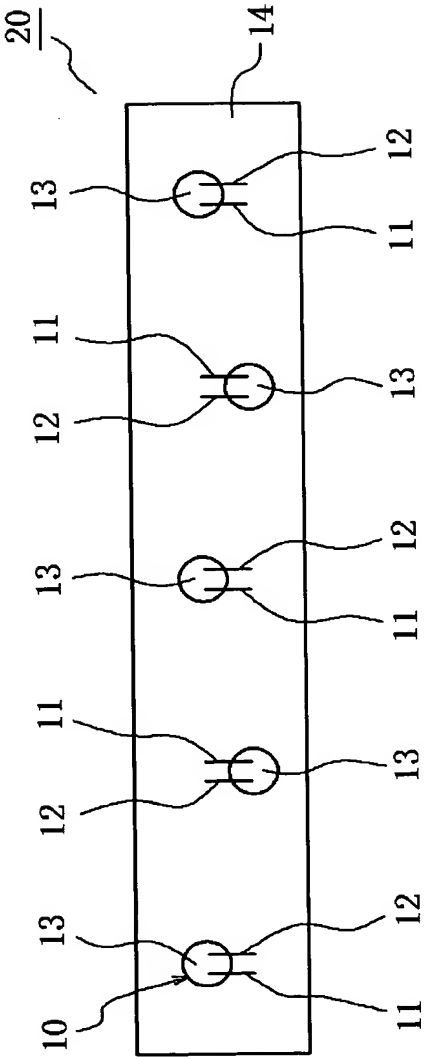
FIG. 7

[図8]

FIG. 8

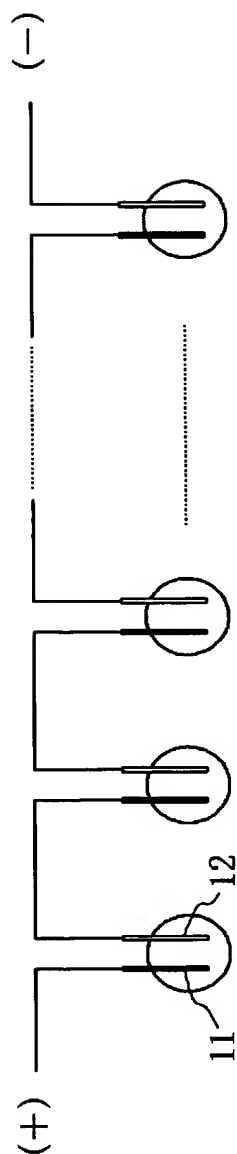
[図9]

FIG. 9



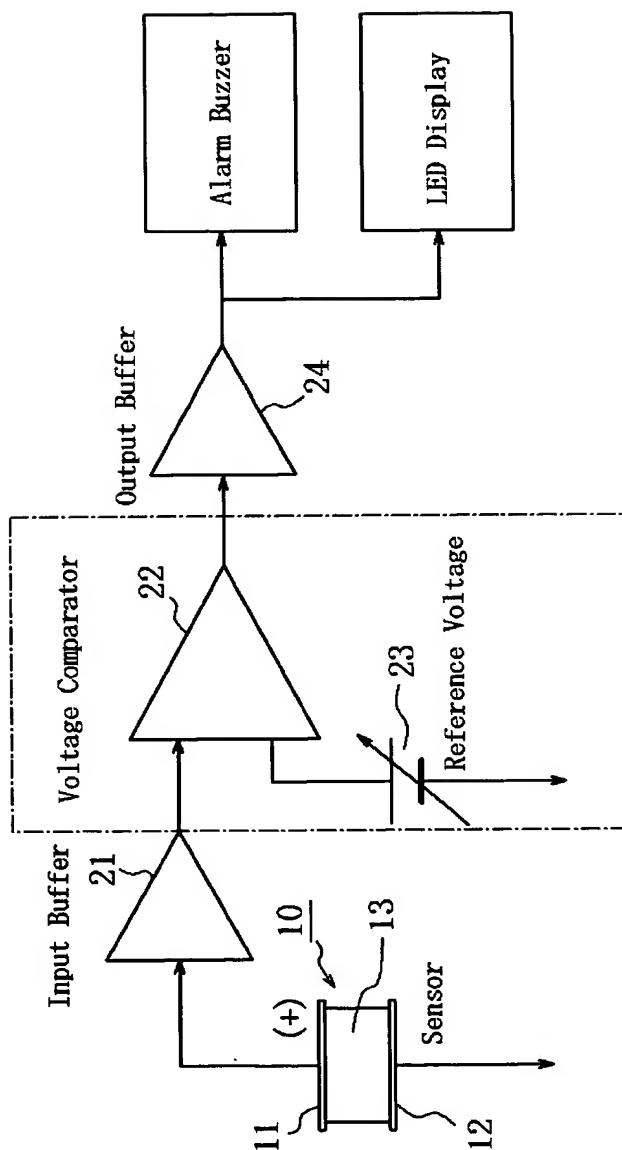
[図10]

FIG. 10



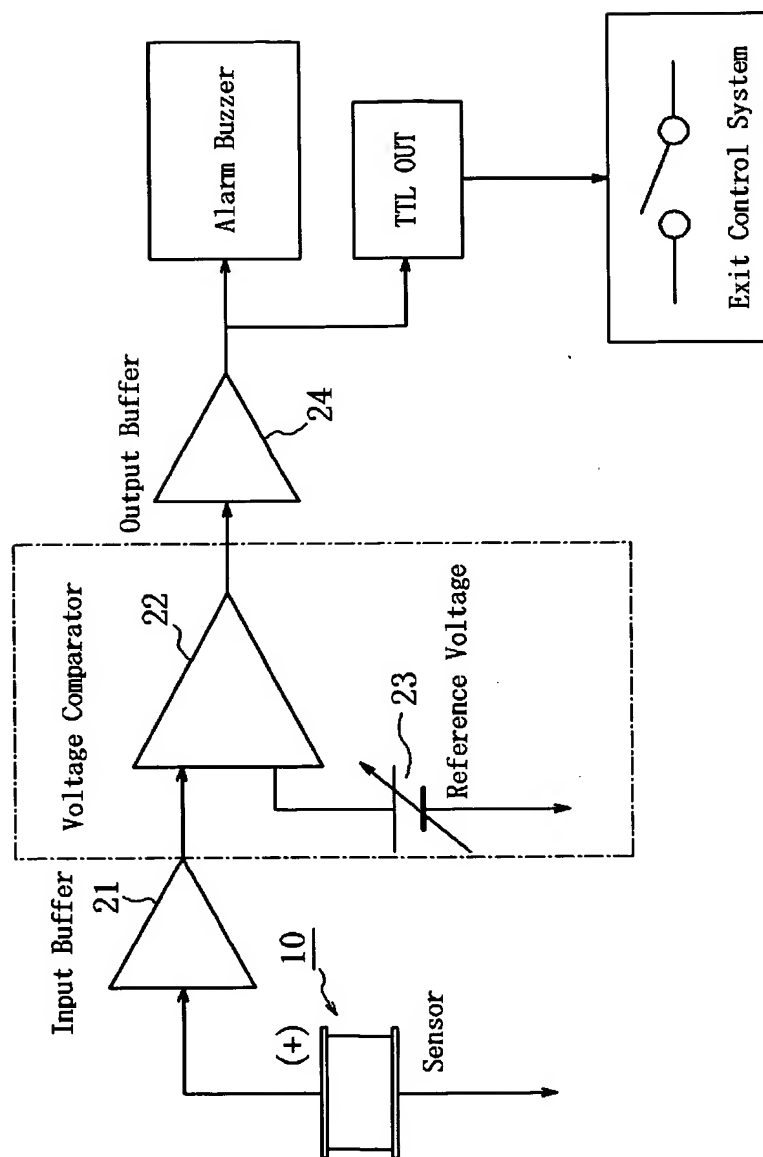
[図11]

FIG. 11



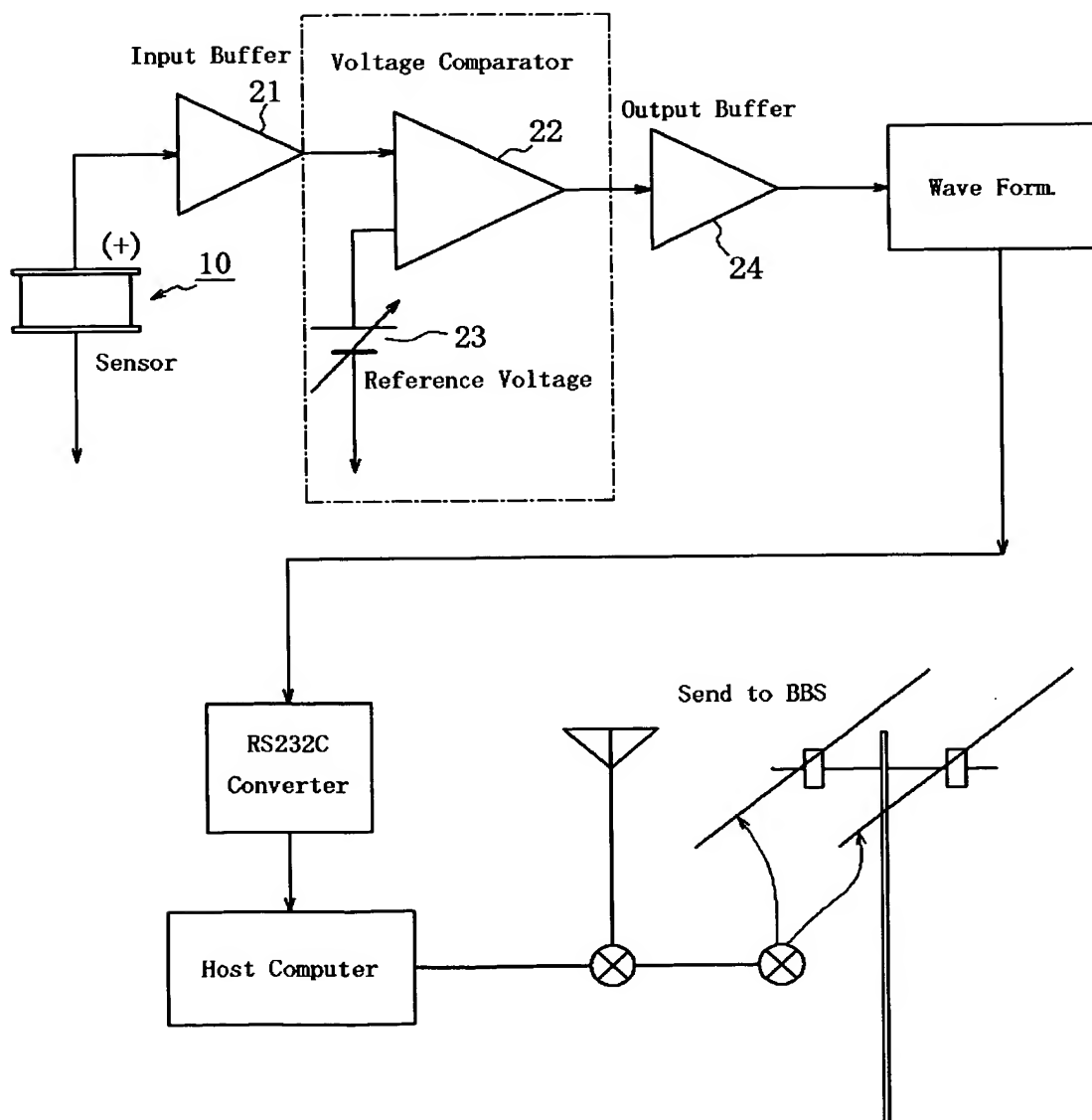
[図12]

FIG. 12



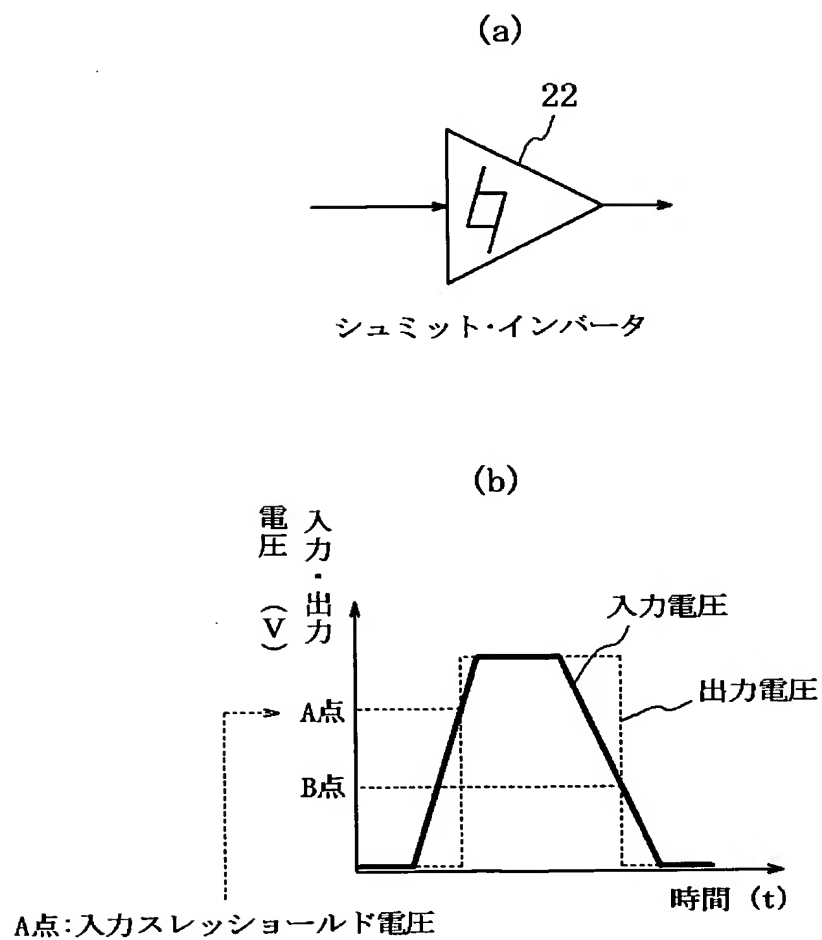
[図13]

FIG. 13



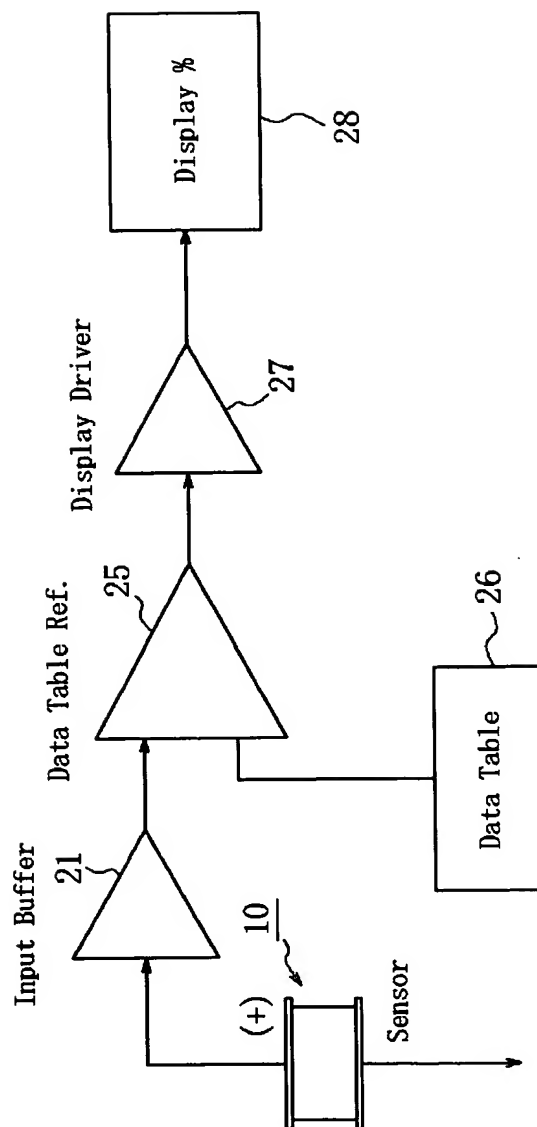
[図14]

FIG. 14



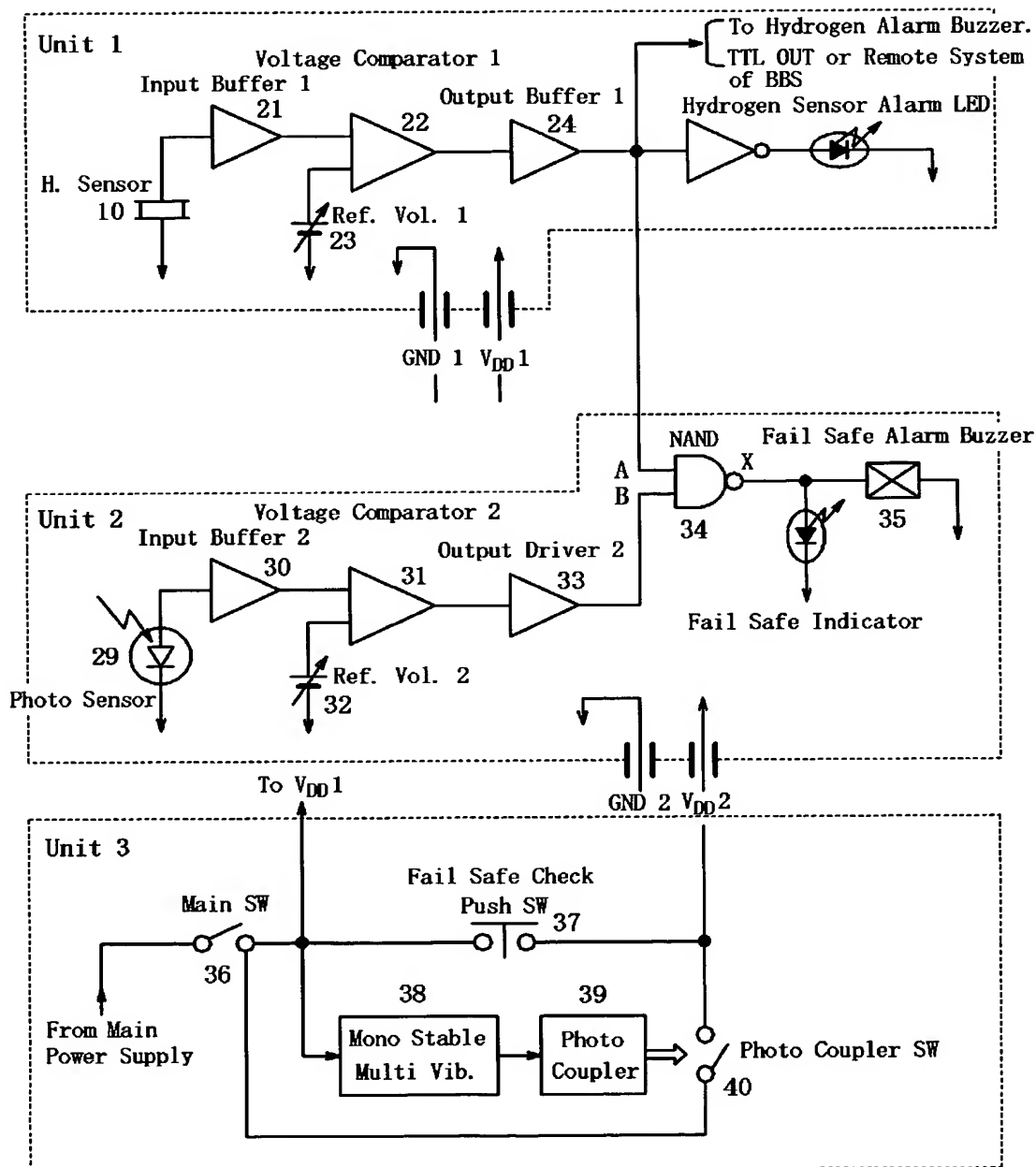
[図15]

FIG. 15



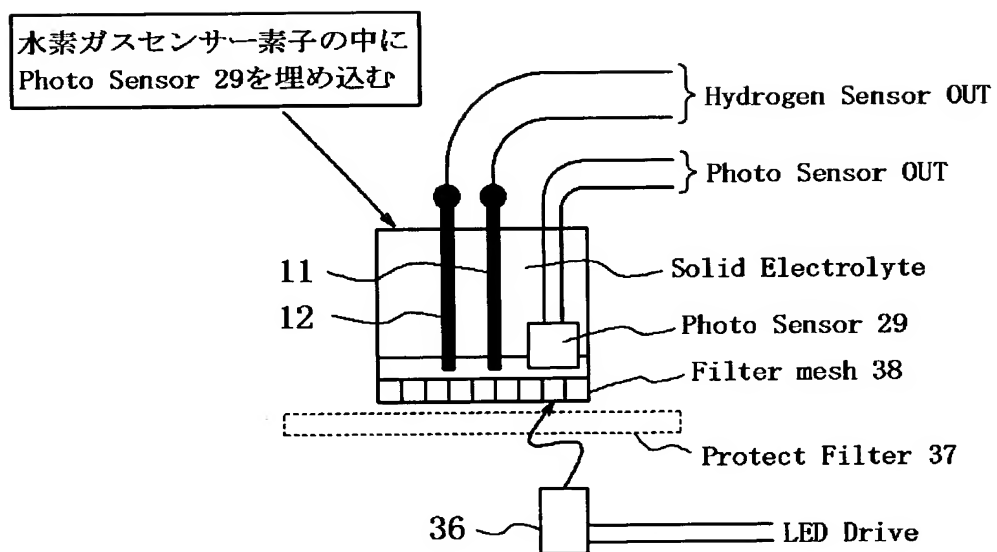
[図16]

FIG. 16



[図17]

FIG. 17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G01N27/416, 27/30, 27/406

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G01N27/416, 27/30, 27/406

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-270200 A (Sony Corp.), 25 September, 2003 (25.09.03), Par. Nos. [0026] to [0029]; Fig. 1 (Family: none)	1-20
A	JP 63-274857 A (UOB Inc.), 11 November, 1988 (11.11.88), Page 4, upper right column, line 10 to lower right column, line 15; page 5, lower right column, line 7 to page 6, lower right column, line 8 & US 004661211 A1 column 3, lines 15 to 64; column 5, line 34 to column 6, line 49	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 May, 2005 (17.05.05)Date of mailing of the international search report
07 June, 2005 (07.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G01N27/416, 27/30, 27/406

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G01N27/416, 27/30, 27/406

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-270200 A (ソニー株式会社) 2003.09.25, 段落【0026】-【0029】, 図1 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 63-274857 A (ユーオービー, インコーポレイテ ッド) 1988.11.11, 第4頁右上欄第10行-右下欄第1 5行, 第5頁右下欄第7行-第6頁右下欄第8行 & US 004661211 A1, 第3欄第15-64行, 第 5欄第34行-第6欄第49行	1-20

「 C欄の続きにも文献が列挙されている。

「 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.05.2005

国際調査報告の発送日

07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

黒田 浩一

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

2J

3495